

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2001年12月6日
Date of Application:

出願番号 特願2001-372550
Application Number:
[JP2001-372550]
ST. 10/C]:

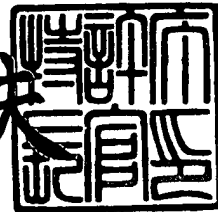
願人 三菱化学株式会社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2003年 7月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-305870

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 KP-10353

【提出日】 平成13年12月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 非水系電解液及びそれを用いたリチウム二次電池

【請求項の数】 10

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内

 【氏名】 安川 栄起

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内

 【氏名】 小湊 あさを

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内

 【氏名】 石垣 憲一

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内

 【氏名】 重松 保行

【特許出願人】

 【識別番号】 000005968

 【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078662

【弁理士】

【氏名又は名称】 津国 肇

【電話番号】 03(3502)7212

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 023836

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9405339

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水系電解液及びそれを用いたリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

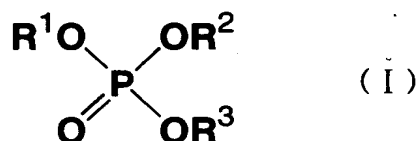
【請求項 1】 リチウムの吸蔵・放出が可能な正極及び負極と組み合わせて使用するリチウム二次電池用の非水系電解液であって、

- (1) リン酸エステルを含む非水溶媒
- (2) 前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩、及び
- (3) ビニレンカーボネート化合物とビニルエチレンカーボネート化合物、を含むことを特徴とする非水系電解液。

【請求項 2】 前記非水溶媒が、さらに環状カルボン酸エステル及び／又は環状炭酸エステルを含み、かつ前記リン酸エステルと前記環状カルボン酸エステル及び／又は環状炭酸エステルの合計の容量に対して、前記リン酸エステルが 60 容量%以上、100 容量%未満の非水溶媒である、請求項 1 記載の非水系電解液。

【請求項 3】 前記リン酸エステルが、式 (I) :

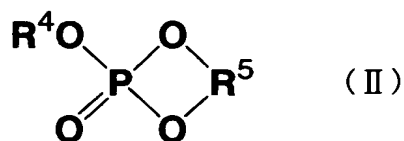
【化 1】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、非置換又はフッ素置換の、炭素数 1 ～ 4 の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、 R^1 、 R^2 及び R^3 に含まれる炭素数の合計値が 3 ～ 7 である) で示される鎖状リン酸エステル、及び／又は式 (II)

:

【化2】



(式中、 R^4 は、非置換又はフッ素置換の、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し； R^5 は、炭素数2～8の直鎖状又は分枝状のアルキレン基である)で示される環状リン酸エステルである、請求項1又は2に記載の非水系電解液。

【請求項4】 前記リン酸エステルが、リン酸トリメチル、リン酸トリフルオロエチルジメチル、リン酸ビス(トリフルオロエチル)メチル及びリン酸トリス(トリフルオロエチル)からなる群より選ばれる鎖状リン酸エステルの少なくとも1種、並びに／又はリン酸エチレンメチル、リン酸エチレンエチル及びリン酸エチレントリフルオロエチルからなる群より選ばれる環状リン酸エステルの少なくとも1種である、請求項1～3のいずれか1項記載の非水系電解液。

【請求項5】 前記環状カルボン酸エステル及び／又は環状炭酸エステルが、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -オクタノラクトン、 β -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンからなる群より選ばれる環状カルボン酸エステルの少なくとも1種、及び／又は炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレンからなる群より選ばれる環状炭酸エステルの少なくとも1種である、請求項2～4のいずれか1項記載の非水系電解液。

【請求項6】 前記ビニレンカーボネート化合物が、ビニレンカーボネート、4-メチルビニレンカーボネート、4-エチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、及び4-メチル-5-エチルビニレンカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、非水系電解液の総重量に対して0.1～15重量%である、請求項1～5記載の非水系不燃性電解液。

【請求項 7】 前記ビニルエチレンカーボネート化合物が、4-ビニルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-エチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-n-プロピルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-エチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-n-プロピルエチレンカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種であり、非水系電解液の総重量に対して 0.1～15 重量%である、請求項 1～6 記載の非水系電解液。

【請求項 8】 前記リチウム塩が、 LiPF_6 、 LiBF_4 から選ばれる無機酸リチウム塩、又は LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 及び $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{COO})_4$ からなる群より選ばれる有機酸リチウム塩である、請求項 1～7 記載の非水系電解液。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれか 1 項記載の非水系電解液と、リチウムの吸蔵・放出が可能な正極及び負極を備えたリチウム二次電池。

【請求項 10】 前記負極が、負極材として、X線回折における格子面(002面)のd値が0.335～0.34nmの炭素質材料、及び／又は、Sn、Si及びAlから選ばれる 1 種以上の金属の酸化物、及び／又はSn、Si及びAlから選ばれる 1 種以上の金属とリチウムとの合金を含む、請求項 9 記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池用の非水系電解液、及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。詳しくは、リン酸エステル、あるいはリン酸エステルと環状カルボン酸エステル及び／又は環状炭酸エステルを含む非水溶媒、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩、及びビニレンカーボネート化合物とビニルエチレンカーボネート化合物を含む非水系電解液、並びにそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

本発明の非水系電解液は、不燃性（引火点なし）を有し、高い導電率及び電気化学的安定性とを兼ね備え、また、本発明の非水系電解液を使用した二次電池においては、優れた電池充放電特性と極めて高い電池安全性が得られる。

【0003】

【従来の技術】

負極活物質として黒鉛等の炭素質材料、正極活物質として LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたリチウム二次電池は、4V級の高い電圧と高エネルギー密度を有する新しい小型の二次電池として急激に成長している。このようなリチウム二次電池に用いられる電解液としては、一般的に、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の高誘電率溶媒に、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等の低粘度溶媒を混合した有機溶媒にリチウム塩を溶解したものが用いられている。

【0004】

これらの有機非水系電解液を用いたリチウム二次電池は、電池の破損、又は何らかの原因によって電池内部における圧力が上昇して電解液が漏洩した場合に、電解液が引火燃焼する危険性がある。

【0005】

そこで、有機非水系電解液に難燃化剤を配合し、難燃性を付与する研究が精力的に進められている。リチウム電池用難燃性電解液として、リン酸エステルを用いることは公知である。例えば、特開昭58-206078号公報、特開昭60-23973号公報、特開昭61-227377号公報、特開昭61-284070号公報及び特開平4-184870号公報には、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリス（2-クロロエチル）のような $\text{O}=\text{P}(\text{OR})_3$ 型鎖状リン酸エステルを用いることが開示されている。更に、特開平8-88023号公報には、上記Rの少なくとも1個がハロゲン置換アルキルである、自己消火性を有する電解液が開示されている。

【0006】

しかしながら、これらに用いられるリン酸エステルのうち、リン酸トリメチルを配合した電解液は、優れた難燃性を有するが、負極の材質（例えば天然黒鉛や

人造黒鉛) によっては、還元分解されやすい欠点がある。そのため、リン酸トリメチル配合量を増やした場合、電池の充放電特性、例えば充放電効率及び放電容量は、最近要求される特性を満足するものではない。

【0 0 0 7】

また、リン酸エステルのうち、分子中に塩素や臭素のようなハロゲン原子を有するリン酸エステルを配合した電解液は、耐酸化還元性が劣り、高電圧を発生する 4 V 級二次電池等に適用した場合は、十分な充放電特性をもつ電池が得られない。さらに、電解液中に不純物として存在する微量の遊離ハロゲンイオンが、正極集電体として用いられるアルミニウムを腐食させ、電池特性を劣化させる原因となる。

【0 0 0 8】

また、先に引用した特開平 4 - 1 8 4 8 7 0 号公報には、環状リン酸エステルを電解液として用いることが開示されている。さらに、特開平 1 1 - 6 7 2 6 7 号公報には、環状リン酸エステル 2 0 ~ 5 5 容量%を、環状炭酸エステルと併用するリチウム電池用電解液が開示されているが、この系の電解液を難燃化するには、2 0 容量%以上の環状リン酸エステルを配合する必要がある、環状リン酸エステルの配合量の増大に伴い、導電率が低下するという欠点がある。

【0 0 0 9】

特開平 1 1 - 2 6 0 4 0 1 号公報及び特開 2 0 0 0 - 1 2 0 8 0 号公報には、リン酸エステルをビニレンカーボネート誘導体や特定の環状炭酸エステルと併用することにより難燃性であって充放電特性が改善されることが開示されている。しかしながら、リチウム二次電池が誤用・濫用される際には、電池が高温雰囲気下に置かれる場合や、電池の内部短絡や外部短絡などにより電池自身が高温状態に達する場合が考えられ、このような場合には電池の熱分解反応が起こることが示唆されている。すなわち、電池が 1 0 0 ℃以上の高温状態に置かれた場合、従来の炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等を主溶媒とする電解液では、極めて大きな発熱と分解ガスなどが発生する可能性が示唆されており、電池の安全性を向上する観点から不燃性の電解液が切望されている。

【0 0 1 0】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる問題点を解決するためになされたものであり、不燃性（引火点なし）で、かつ、導電率が高く、電気化学的にも安定なリチウム二次電池用の非水系電解液を提供することを目的とする。また、本発明は、この非水系電解液を用いた、充放電特性に優れ、かつ電池の安全性と信頼性を兼ね備えたリチウム二次電池を提供することを目的とする。なお、本発明において、不燃性（引火点なし）とは、非水系電解液の引火点を、JIS K-2265に準拠して測定した場合に引火点がないことをいう。

【0011】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、リン酸エステル、あるいはリン酸エステルと環状カルボン酸エステル及び／又は環状炭酸エステルを含む非水溶媒にリチウム塩を溶解し、さらにビニレンカーボネート化合物及びビニルエチレンカーボネート化合物を添加することにより、不燃性を有し、導電率、及び電気化学的安定性に優れた非水系電解液が得られ、また、本非水系電解液を使用した二次電池においては、優れた電池充放電特性とともに、安全性の極めて高い二次電池が実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

本発明は、リチウムの吸蔵・放出が可能な正極及び負極と組み合わせて使用するリチウム二次電池用の非水系電解液であって、

- (1) リン酸エステルを含む非水溶媒
- (2) 前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩、及び
- (3) ビニレンカーボネート化合物とビニルエチレンカーボネート化合物、を含むことを特徴とする非水系電解液であり、また、前記非水溶媒が、さらに環状カルボン酸エステル及び／又は環状炭酸エステルを含み、かつ前記リン酸エステルと前記環状カルボン酸エステル及び／又は炭酸エステルの合計の容量に対して、前記リン酸エステルが60容量%以上、100容量%未満の非水溶媒である、上記の非水系電解液である。さらに、本発明は、これらの非水系電解液を用いたリチウム二次電池を提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

〔非水系電解液〕

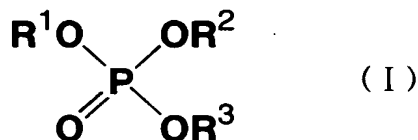
本発明の非水系電解液は、リン酸エステル（a）を含む非水溶媒に、リチウム塩が溶解され、さらにビニレンカーボネート化合物（c）及びビニルエチレンカーボネート化合物（d）が添加されたものである。

【0014】

本発明において、非水溶媒に含まれるリン酸エステル（a）は、鎖状リン酸エステル、環状リン酸エステルのいずれか、及びこれらを併用して用いることができる。鎖状リン酸エステルとしては、例えば式（I）：

【0015】

【化3】



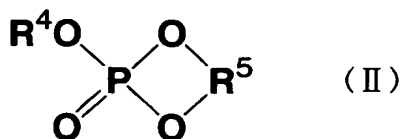
（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、非置換又はフッ素置換の、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、 R^1 、 R^2 及び R^3 に含まれる炭素数の合計値が3～7である）で示される鎖状リン酸エステルが挙げられる。

【0016】

環状リン酸エステルとしては、式（II）：

【0017】

【化4】



(式中、 R^4 は、非置換又はフッ素置換の、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し； R^5 は、炭素数2～8の直鎖状又は分枝状のアルキレン基である)で示される環状リン酸エステルが挙げられる。

【0018】

式(I)の鎖状リン酸エステルにおいて、 $R^1 \sim R^3$ が、アルキル基の場合、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基が挙げられ、フッ素置換のアルキル基の場合、例えば、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基及びヘプタフルオロブチル基が挙げられる。

【0019】

式(I)の鎖状リン酸エステルとしては、例えばリン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸ジメチルプロピル、リン酸ジメチルブチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸ジプロピルメチル、リン酸ジブチルメチル、リン酸メチルエチルプロピル、リン酸メチルエチルブチル、リン酸メチルプロピルブチル等が挙げられる。

【0020】

また、式(I)の鎖状リン酸エステルのうち、フッ素置換のアルキル基を有するものとしては、例えばリン酸トリフルオロエチルジメチル、リン酸ビス(トリフルオロエチル)メチル、リン酸トリス(トリフルオロエチル)、リン酸ペンタフルオロプロピルジメチル、リン酸ヘプタフルオロブチルジメチル、リン酸トリフルオロエチルメチルエチル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルエチル、リン酸ヘプタフルオロブチルメチルエチル、リン酸トリフルオロエチルメチルプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルプロピル、リン酸ヘプタフルオロブチルメチルプロピル、リン酸トリフルオロエチルメチルブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルブチル、リン酸ヘプタフルオロブチルメチルブチル、リン酸トリフルオロエチルジエチル、リン酸ペンタフルオロプロピルジエチル、リン酸ヘプタフルオロブチルジエチル、リン酸トリフルオロエチルエチルプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルエチルプロピル、リン酸ヘプタフルオロブチルエチルプロピル、リン酸トリフルオロエチルエチルブチル、リン酸ペンタフルオロ

プロピルエチルブチル、リン酸ヘプタフルオロブチルエチルブチル、リン酸トリフルオロエチルジプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルジプロピル、リン酸ヘプタフルオロブチルジプロピル、リン酸トリフルオロエチルプロピルブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルプロピルブチル、リン酸ヘプタフルオロブチルプロピルブチル、リン酸トリフルオロエチルジブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルジブチル、リン酸ヘプタフルオロブチルジブチル等が挙げられる。

【0021】

これらの中でもリン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸ジメチルプロピル、リン酸メチルジエチル、リン酸トリフルオロエチルジメチル、リン酸ビス（トリフルオロエチル）メチル、リン酸トリス（トリフルオロエチル）、リン酸ペンタフルオロプロピルジメチル、リン酸トリフルオロエチルメチルエチル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルエチル、リン酸トリフルオロエチルメチルプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルプロピルが好ましく、特にリン酸トリメチル、リン酸トリフルオロエチルジメチル、リン酸ビス（トリフルオロエチル）メチル、リン酸トリス（トリフルオロエチル）が好ましい。

【0022】

式(II)の環状リン酸エステルにおいて、 R^4 は、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基及びヘプタフルオロブチル基が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基が好ましい。

【0023】

また、 R^5 は例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、テトラメチレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、ペンタメチレン基、1, 1, 2-トリメチルエチレン基、ヘキサメチレン基、テトラメチルエチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基等が挙げられる。これらの中でも、エチレン基が好ましい。

【0024】

式(II)の環状リン酸エステルとしては、例えばリン酸エチレンメチル、リン

酸エチレンエチル、リン酸エチレンー n -プロピル、リン酸エチレンイソプロピル、リン酸エチレンー n -ブチル、リン酸エチレンー sec -ブチル、リン酸エチレンー t -ブチル、リン酸プロピレンメチル、リン酸プロピレンエチル、リン酸プロピレンー n -プロピル、リン酸プロピレンイソプロピル、リン酸プロピレンー n -ブチル、リン酸プロピレンー sec -ブチル、リン酸プロピレンー t -ブチル、リン酸トリメチレンメチル、リン酸トリメチレンエチル、リン酸トリメチレンー n -プロピル、リン酸トリメチレンイソプロピル、リン酸トリメチレンー n -ブチル、リン酸トリメチレンー sec -ブチル、リン酸トリメチレンー t -ブチル、リン酸ブチレンメチル、リン酸ブチレンエチル、リン酸ブチレンー n -プロピル、リン酸ブチレンイソプロピル、リン酸ブチレンー n -ブチル、リン酸ブチレンー sec -ブチル、リン酸ブチレンー t -ブチル、リン酸イソブチレンメチル、リン酸イソブチレンエチル、リン酸イソブチレンー n -ブチル、リン酸イソブチレンー sec -ブチル、リン酸イソブチレンー t -ブチル、リン酸テトラメチレンメチル、リン酸テトラメチレンエチル、リン酸テトラメチレンー n -プロピル、リン酸テトラメチレンイソプロピル、リン酸テトラメチレンー n -ブチル、リン酸テトラメチレンー sec -ブチル、リン酸テトラメチレンー t -ブチル、リン酸ペンタメチレンメチル、リン酸ペンタメチレンエチル、リン酸ペンタメチレンー n -プロピル、リン酸ペンタメチレンイソプロピル、リン酸ペンタメチレンー n -ブチル、リン酸ペンタメチレンー sec -ブチル、リン酸ペンタメチレンー t -ブチル、リン酸トリメチルエチレンメチル、リン酸トリメチルエチレンエチル、リン酸トリメチルエチレンー n -プロピル、リン酸トリメチルエチレンイソプロピル、リン酸トリメチルエチレンー n -ブチル、リン酸トリメチルエチレンー sec -ブチル、リン酸トリメチルエチレンー t -ブチル、リン酸ヘキサメチレンメチル、リン酸ヘキサメチレンエチル、リン酸ヘキサメチレンー n -プロピル、リン酸ヘキサメチレンイソプロピル、リン酸ヘキサメチレンー n -ブチル、リン酸ヘキサメチレンー sec -ブチル、リン酸ヘキサメチレンー t -ブチル、リン酸テトラメチルエチレンメチル、リン酸テトラメチルエチレンエチル、リン酸テトラメチルエチレンー n -プロピル、リン酸テトラメチルエチレンイソプロピル、リン酸テトラメチルエチレンー n -ブチル、リン酸テトラメチルエチレンー sec

ーブチル、リン酸テトラメチルエチレンー t-ーブチル、リン酸ヘプタメチレンメチル、リン酸ヘプタメチレンエチル、リン酸ヘプタメチレンー n-プロピル、リン酸ヘプタメチレンイソプロピル、リン酸ヘプタメチレンー n-ーブチル、リン酸ヘプタメチレンー sec-ーブチル、リン酸ヘプタメチレンー t-ーブチル、リン酸オクタメチレンメチル、リン酸オクタメチレンエチル、リン酸オクタメチレンー n-プロピル、リン酸オクタメチレンイソプロピル、リン酸オクタメチレンー n-ーブチル、リン酸オクタメチレンー sec-ーブチル、リン酸オクタメチレンー t-ーブチル等が挙げられる。これらの中でも、リン酸エチレンメチル、リン酸エチレンエチルが好ましい。

【0025】

また、式 (II) の環状リン酸エステルのうち、フッ素置換のアルキル基を有するものとしては、例えばリン酸エチレントリフルオロエチル、リン酸エチレンペンタフルオロプロピル、リン酸エチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸エチレンヘプタフルオロブチル、リン酸プロピレントリフルオロエチル、リン酸プロピレンペンタフルオロプロピル、リン酸プロピレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸プロピレンヘプタフルオロブチル、リン酸トリメチレントリフルオロエチル、リン酸トリメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸トリメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸トリメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ブチレントリフルオロエチル、リン酸ブチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ブチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ブチレンヘプタフルオロブチル、リン酸テトラメチレントリフルオロエチル、リン酸テトラメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸テトラメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸テトラメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ジメチルエチレントリフルオロエチル、リン酸ジメチルエチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ジメチルエチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ジメチルエチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ペンタメチレントリフルオロエチル、リン酸ペンタメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ペンタメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ペンタメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸トリメチルエチレントリフルオロエチル、リン酸トリメチルエチレンペンタフルオロプロピル、リン酸トリメチルエチレンヘキ

サフルオロイソプロピル、リン酸トリメチルエチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ヘキサメチレントリフルオロエチル、リン酸ヘキサメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ヘキサメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ヘキサメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸テトラメチルエチレントリフルオロエチル、リン酸テトラメチルエチレンペンタフルオロプロピル、リン酸テトラメチルエチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸テトラメチルエチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ヘプタメチレントリフルオロエチル、リン酸ヘプタメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ヘプタメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ヘプタメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸オクタメチレントリフルオロエチル、リン酸オクタメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸オクタメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸オクタメチレンヘプタフルオロブチル等が挙げられる。これらの中でも、リン酸エチレントリフルオロエチルが好ましい。

【0026】

上記のリン酸エステルは、単独でも、又は2種以上を混合して使用することもできる。

【0027】

また、本発明の非水系電解液は、リン酸エステル (a) と環状カルボン酸エステル及び／又は環状炭酸エステル (b) を含む非水溶媒に、リチウム塩が溶解され、さらにビニレンカーボネート化合物 (c) 及びビニルエチレンカーボネート化合物 (d) が添加されたものである。

【0028】

この場合、(a) 成分と (b) 成分の容量の合計100容量%に対して、(a) 成分が60容量%以上、100容量%未満で、(b) 成分が0容量%超、40容量%以下であり、より好ましくは (a) 成分が65～95容量%で、(b) 成分が35～5容量%であり、特に好ましくは (a) 成分が70～90容量%で、(b) 成分が30～10容量%である。

【0029】

(b) 成分の環状カルボン酸エステルは、例えば γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -オクタノラクトン、 β -ブチロラクト

ン、 δ -バレロラクトン、及び ϵ -カプロラクトン等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上混合して用いることができる。特に、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンが好ましい。環状炭酸エステルは、例えば炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上混合して用いることができる。特に、炭酸エチレン、炭酸プロピレンが好ましい。

【0030】

本発明の非水溶媒は、リン酸エステル(a)からなる非水溶媒、あるいはリン酸エステル(a)と環状カルボン酸エステル及び／又は環状炭酸エステル(b)からなる非水溶媒であることが好ましいが、非水溶媒には、さらにリチウム二次電池用電解液に従来から用いられているその他の有機溶媒を、本発明の目的の範囲内で含有することもできる。

【0031】

これらの有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の鎖状カルボン酸エステル類；1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、1,2-ジプロポキシエタン等の鎖状エーテル類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、2,5-ジメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；亜硫酸ジメチル、亜硫酸ジエチル、亜硫酸エチレン、亜硫酸プロピレン等の亜硫酸エステル類；硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸エチレン、硫酸プロピレン等の硫酸エステル類；ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド類；アセトニトリル、プロピオニトリル等が挙げられる。なお、ハロゲン原子置換の炭酸エステル、カルボン酸エステル、エーテル等のハロゲン系溶媒やイミダゾリウム塩、ピリジニウム塩等の常温型熔融塩、ホスファゼン系溶媒等といった不燃性又は難燃性の溶媒を非水溶媒に含めることもできる。これらは単独で、又は2種以上混合して用いることができる。

【0032】

なお、上記の容量比において、各成分の体積比としては、25℃で測定した値

を用いる。また、炭酸エチレンのように室温で固体のものは、融点まで加熱して溶融状態で測定した値を用いる。

【0033】

本発明の非水系電解液において、溶質のリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 から選ばれる無機酸リチウム塩又は LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{COO})_4$ からなる群より選ばれる有機酸リチウム塩などを用いることができる。これらの塩を用いることにより、高い導電率と電気化学的に優れた電解液を得られるとともに充放電容量及び充放電サイクル特性に優れた電池を得ることができる。

【0034】

また、リチウム塩は、非水系電解液中の溶質濃度が、通常、 $0.5 \sim 2 \text{ mol/dm}^3$ 、好ましくは $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/dm}^3$ の範囲で使用する。リチウム塩の溶質濃度がこの範囲にあると、好ましい導電率を有する非水系電解液が得られる。

【0035】

本発明の非水系電解液は、上記の非水溶媒に、(c) ビニレンカーボネート化合物とビニルエチレンカーボネート化合物(d)を組み合わせて添加した非水系電解液である。これらを組み合わせて用いることにより、得られる電池の充放電特性(充放電効率、充放電容量)が改善される。

【0036】

ビニレンカーボネート化合物(c)は、例えばビニレンカーボネート、4-メチルビニレンカーボネート、4-エチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、及び4-メチル-5-エチルビニレンカーボネート等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上混合して用いることができる。これらの中では、ビニレンカーボネートが好ましい。ビニレンカーボネート化合物の添加量は、好ましくは、非水系電解液の総重量に対して、 $0.1 \sim 15$ 重量%であり、より好ましくは、 $0.5 \sim 12$ 重量%であり、特に、 $1.0 \sim 10$ 重量%が好ましい。

【0037】

ビニルエチレンカーボネート化合物 (d) は、4-ビニルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-エチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-n-プロピルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-エチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-n-プロピルエチレンカーボネート等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上混合して用いることができる。これらの中では、4-ビニルエチレンカーボネート、4-ビニル-4-メチルエチレンカーボネートが好ましく、4-ビニルエチレンカーボネートが特に好ましい。ビニルエチレンカーボネート化合物の添加量は、非水系電解液の総重量に対して、好ましくは、0.1~15重量%であり、より好ましくは、0.5~12重量%であり、特に、1.0~10重量%が好ましい。

【0038】

ビニレンカーボネート化合物とビニルエチレンカーボネート化合物の添加量は、それらの合計が、非水系電解液の総重量に対して、好ましくは0.1~30重量%であり、より好ましくは、0.2~20重量%であり、特に好ましくは、0.3~10重量%である。

【0039】

〔リチウム二次電池〕

本発明のリチウム二次電池は、上記の電解液と、負極及び正極と組み合わせて構成される。

【0040】

電池を構成する負極は、負極材として、リチウムを吸蔵及び放出し得る材料を含むものであれば特に限定されない。負極材は、好ましくは公知の炭素室物が使用でき、例えば、コークス類、ガラス状炭素類、人造黒鉛、天然黒鉛、難黒鉛化炭素類、熱分解炭素類及び炭素繊維が挙げられる。

【0041】

炭素質材料としては、具体的には、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素質材料が挙げられる。

【0042】

これらの中でも好ましいのは、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛及び精製天然黒鉛、並びにこれらの黒鉛にピッチを含む種々の表面処理を施した黒鉛材料である。これらの黒鉛材料は、学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)が、0.335~0.34nmが好ましく、より好ましくは0.335~0.337nmである。これらの黒鉛材料は、灰分が黒鉛材料の総重量に対して、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下、特に好ましくは0.1重量%以下である。学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)は、30nm以上が好ましく、より好ましくは50nm以上であり、特に好ましくは100nm以上である。また、黒鉛材料のメジアン径は、レーザー回折・散乱法によるメジアン径で、1 μ m~100 μ m、好ましくは3 μ m~50 μ m、より好ましくは5 μ m~40 μ m、特に好ましくは7 μ m~30 μ mである。黒鉛材料のBET法比表面積は、0.5m²/g~25.0m²/gであり、好ましくは0.7m²/g~20.0m²/g、より好ましくは1.0m²/g~15.0m²/g、特に好ましくは1.5m²/g~10.0m²/gである。また、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1580~1620cm⁻¹の範囲のピークPA(ピーク強度IA)及び1350~1370cm⁻¹の範囲のピークPB(ピーク強度IB)の強度比R=IB/IAが、0~0.5であり、1580~1620cm⁻¹の範囲のピークの半値幅が26cm⁻¹以下、より好ましくは25cm⁻¹以下である。

【0043】

これらの炭素質材料は、単独でも、2種以上を混合して用いることもでき、またこれらの炭素質材料に、以下のリチウムを吸蔵及び放出可能なその他の負極材を混合して用いることもできる。

【0044】

炭素質材料以外のリチウムを吸蔵及び放出可能な負極材としては、Ag、Zn、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Cu、Ni、Sr、Ba等の金属から選ばれる1種以上とリチウムとの合金; Ag、Zn、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Cu、Ni、Sr、Ba等の金属から選ばれる1種以上の

金属の酸化物；リチウム金属が挙げられる。中でも Sn、Si 及び Al から選ばれる 1 種以上の金属とリチウムとの合金；Sn、Si 及び Al から選ばれる 1 種以上の金属の酸化物；リチウム金属が好ましい。なお、Sn、Si 及び Al は、それぞれ金属単体として、又はこれらの金属とリチウムとの合金の酸化物としても、負極材として使用することができる。これらの負極材料は、単独でも、2 種類以上を混合して用いることもできる。

【0045】

電池を構成する正極は、正極材料として、リチウムマンガン酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料等のリチウムを吸蔵・放出可能な材料が使用可能であり、前記のリチウム遷移金属複合酸化物が好ましいものである。

【0046】

正極の形状は、特に限定されず、例えば、正極材に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えて混合した後、集電体の基板に塗布し、乾燥させたシート電極、あるいはプレス成形したペレット電極とすることができる。

【0047】

正極用集電体の材質としては、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はその合金が用いられる。これらの中で、特にアルミニウム又はその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で好ましい。

【0048】

本発明の電池の形状は、特に限定されず、例えば、シリンダータイプ、コインタイプ等の電池とすることができる。シリンダータイプの電池は、シート電極とした上記の負極及び正極と、ポリオレフィン等を原料とした多孔性のセパレータをスパイラル状にし、上記の電解液を注入した後、封口して製造することができる。コインタイプの電池は、ペレット電極とした上記の負極及び正極と、セパレータを積層して製造することができる。電池を構成するセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等が使用可能である。

【0049】

【実施例】

以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例に制約されるものではない。

【0050】

〔非水系電解液の作製〕

実施例 1～8 及び比較例 1～4

第 1 表に示す組成の非水溶媒に、第 1 表に示す溶質及び添加剤を溶解して、溶質濃度が 1 mol/dm^3 の非水系電解液を調製し、これらの非水系電解液の引火点及び導電率を測定した。結果を表 2 に示す。

【0051】

【表 1】

第 1 表

	電解液			添加剤			
	溶質	溶媒	体積比	種類	配合量 (wt%)	種類	配合量 (wt%)
実施例 1	LiPF_6	TMP	100	VC	5	VEC	5
実施例 2	LiPF_6	TMP	100	VC	2	VEC	8
実施例 3	LiPF_6	TMP+PC	90:10	VC	5	VEC	5
実施例 4	LiPF_6	TMP+PC	80:20	VC	5	VEC	5
実施例 5	LiPF_6	TMP+PC	60:40	VC	5	VEC	5
実施例 6	LiPF_6	TMP+GBL	80:20	VC	5	VEC	5
実施例 7	LiPF_6	TMP+EC	80:20	VC	2	VEC	8
実施例 8	LiPF_6	TFEDMP+GBL	80:20	VC	2	VEC	8
比較例 1	LiPF_6	TMP	100	なし	—	なし	—
比較例 2	LiPF_6	TMP	100	VC	5	なし	—
比較例 3	LiPF_6	TMP+PC	20:80	なし	—	なし	—
比較例 4	LiPF_6	TMP+PC	20:80	VC	5	なし	—

【0052】

なお、表中の略号は下記を示す。

TMP : リン酸トリメチル

TFEDMP : リン酸トリフルオロエチルジメチル

GBL : γ -ブチロラクトン
EC : 炭酸エチレン
PC : 炭酸プロピレン
VC : ビニレンカーボネート
VEC : 4-ビニルエチレンカーボネート

【0053】

引火点、導電率の測定は以下のようにして行った。

非水系電解液の引火点の測定:

非水系電解液の引火点は、JIS K-2265に準拠して測定した。

非水系電解液の導電率の測定:

東亜電波工業(株)製の導電率計CM-30S及び電導度セルCG-511Bを用いて、25℃における導電率を測定した。

【0054】

〔電池の作製〕

実施例1~8、比較例1~4の非水系電解液を用いてコイン型電池を作製した。電池の負極は、以下のようにして作製した。負極材としての天然黒鉛に、結着剤としてのフッ素樹脂とを、重量比90:10の比率で混合し、これを溶剤(N-メチルピロリドン)に分散させてスラリーとしたものを、集電体としての銅箔に塗布し乾燥させ、負極シートを得た。得られた負極シートは直径12.5mmに打ち抜いて負極とした。

【0055】

正極は、以下のようにして作製した。正極活物質としてのリチウムニッケルコバルト酸化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)に、導電剤としてのアセチレンブラックと結着剤としてのフッ素樹脂を、重量比で90:5:5で混合し、これをN-メチルピロリドンに分散させてスラリーとしたものを、集電体としてのアルミニウム箔に塗布し乾燥させ、正極シートを得た。得られた正極シートは直径12.5mmに打ち抜いて正極とした。

【0056】

〔電池の作製〕

電池は、正極端子を兼ねたステンレスケース内に、上記により得られた正極と負極を、上記の実施例 1～8、及び比較例 1～4 により得られた非水系電解液を含浸させた多孔性ポリプロピレンフィルムのセパレータを介して収容し、ポリプロピレン製ガスケットを介し、負極端子を兼ねるステンレス製封口板で密封してコイン型電池を作製し、充放電特性を測定した。結果を第 2 表に示す。

【0057】

電池の充放電特性の測定：

上記のように作製した電池を用いて充放電特性を測定した。充電は、4.2 V、1.4 mA 定電流定電圧充電方法で行い、3 時間経過した時点にて終了とした。放電は、1.4 mA の定電流で行い、電圧が 2.7 V に達した時点で終了とした。この充放電サイクルによって、それぞれの電池における初期（初回と 3 サイクル目）の放電容量及び充放電効率の測定を行った。ここで充放電効率は以下の式から求めたものである。

$$\text{充放電効率 (\%)} = [(\text{放電容量}) / (\text{充電容量})] \times 100$$

【0058】

【表 2】

第 2 表

	引火点 (℃)	導電率 (mS/cm)	初回充放電特性		3 サイクル目充放電特性	
			放電容量 (Ah/kg)	充放電効率 (%)	放電容量 (Ah/kg)	充放電効率 (%)
実施例 1	なし	4.9	145	70.1	138	96.2
実施例 2	なし	5.0	149	71.0	144	97.8
実施例 3	なし	5.9	140	65.9	127	95.1
実施例 4	なし	6.5	142	67.2	129	95.1
実施例 5	なし	7.4	140	67.0	130	95.6
実施例 6	なし	6.7	145	69.7	144	98.1
実施例 7	なし	6.6	145	68.9	143	97.7
実施例 8	なし	5.9	144	64.6	134	96.4
比較例 1	なし	4.9	0	0	0	0
比較例 2	なし	4.8	50	24.7	33	64.1
比較例 3	152	7.1	28	14.0	12	56.0
比較例 4	150	6.9	81	38.0	76	90.8

【 0 0 5 9 】

第 2 表に示すように、比較例 1、2 の非水系電解液では引火点はないが高放電容量が得られず、充放電効率も低い。また、比較例 3、4 では引火点を有し、良好な充放電特性が得られない。これに対し、実施例 1 ～ 8 の電解液では引火点がないと共に良好な充放電特性が得られる。

【 0 0 6 0 】

【発明の効果】

本発明の非水系電解液は、不燃性（引火点なし）、高い導電率を有し、本発明の非水系電解液を用いることにより、優れた充放電特性及び高い電池の安全性、信頼性を有するリチウム二次電池が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 不燃性（引火点なし）、高い導電率を有する非水系電解液を提供し、これを用いることにより、優れた充放電特性及び高い電池の安全性、信頼性を有するリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明は、リチウムの吸蔵・放出が可能な正極及び負極と組み合わせて使用するリチウム二次電池用の非水系電解液であって、

(1) リン酸エステルを含む非水溶媒
(2) 前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩、及び
(3) ビニレンカーボネート化合物とビニルエチレンカーボネート化合物、を含むことを特徴とする非水系電解液であり、また、前記非水溶媒が、さらに環状カルボン酸エステル及び／又は環状炭酸エステルを含み、かつ前記リン酸エステルと前記環状カルボン酸エステル及び／又は炭酸エステルの合計の容量に対して、前記リン酸エステルが60容量%以上、100容量%未満の非水溶媒である、上記の非水系電解液である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 3 7 2 5 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 9 6 8]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱化学株式会社